

**Supported palladium-gold catalyst, and its manufacture**

Patent Number: ☐ US4490481  
Publication date: 1984-12-25  
Inventor(s): BOITIAUX JEAN-PAUL (FR); COSYNS JEAN (FR)  
Applicant(s): PRO CATALYSE (FR)  
Requested Patent: ☐ EP0089252, B1  
Application Number: US19830475651 19830315  
Priority Number(s): FR19820004477 19820315  
IPC Classification:  
EC Classification: B01J23/52, C10G45/50  
Equivalents: DE3360697D, ☐ FR2523149, JP1737884C, JP4024097B, ☐ JP58170541, ☐ US4533779

**Abstract**

Supported palladium-gold catalyst of high resistance to poisoning by sulfur compounds, not subject to elution by vinylacetylene and not inducing a substantial formation of oligomers, for use in hydrogenation reactions wherein acetylenics and diolefins are selectively hydrogenated, said catalyst being obtained by the steps of: admixing a palladium compound with an inorganic carrier, roasting in the presence of an oxygen-containing gas, treating with a reducing agent, admixing a halogenated gold compound with the resulting composition, treating with a reducing agent, treating with a compound having a basic reaction so as to lower the halogen content of the catalyst below 10 ppm by weight, and roasting, in the presence of an oxygen-containing gas, the palladium and gold compounds being used in convenient proportions so that the catalyst contains 0.03 to 1% palladium and 0.003 to 0.3% gold by weight.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 83400340.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 01 J 23/52**  
**C 10 G 45/50**

(22) Date de dépôt: 18.02.83

(30) Priorité: 15.03.82 FR 8204477

(43) Date de publication de la demande:  
21.09.83 Bulletin 83/38

(84) Etats contractants désignés:  
DE GB IT NL

(71) Demandeur: PRO-CATALYSE  
4, Avenue de Bois Préau B.P. 311  
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

(72) Inventeur: Boitiaux, Jean-Paul  
31, rue du Moulin Vert  
F-75014 Paris(FR)

(72) Inventeur: Cosyns, Jean  
50, Route D'Herbeville  
F-78580 Maule(FR)

(54) Nouveau catalyseur supporté palladium-or, sa préparation et son utilisation dans les réactions d'hydrogénation sélective d'hydrocarbures oléfiniques et/ou acétyléniques.

(57) Catalyseur supporté renfermant du palladium et de l'or caractérisé par une teneur en halogène inférieure à 10 parties par million en poids.

L'or est introduit dans le catalyseur sous forme d'halogénure; on procède ensuite à une élimination de l'halogène par traitement du catalyseur au moyen d'un composé à réaction basique tel que l'ammoniac en solution aqueuse.

Utilisation du catalyseur dans les réactions d'hydrogénation sélective d'hydrocarbures oléfiniques et/ou acétyléniques.

NOUVEAU CATALYSEUR SUPPORTE PALLADIUM-OR, SA PREPARATION ET SON UTILISATION DANS LES REACTIONS D'HYDROGENATION SELECTIVE D'HYDROCARBURES DIOLÉFINIQUES ET/OU ACÉTYLÉNIQUES.

La présente invention concerne la préparation d'un catalyseur palladium-or sélectif, stable et résistant au soufre, ainsi que son utilisation dans l'hydrogénation sélective d'hydrocarbures dioléfiniques et/ou acétyléniques.

- 5 Les procédés de conversion d'hydrocarbures à haute température tels que, par exemple, le craquage à la vapeur, la réduction de viscosité, le cokage et le craquage catalytique produisent une grande quantité d'hydrocarbures insaturés oléfiniques et dioléfiniques gazeux et liquides tels que, par exemple, l'éthylène, le propylène, le butadiène, les butènes ainsi que des hydrocarbures bouillant dans la  
10 gamme des essences et riches également en composés dioléfiniques et oléfiniques.

- Les hydrocarbures gazeux oléfiniques et dioléfiniques de deux à quatre  
15 atomes de carbone obtenus par ces procédés contiennent également une certaine quantité d'hydrocarbures acétyléniques. La teneur en ces hydrocarbures varie en fonction de la sévérité du traitement de conversion mais est toujours trop faible pour que l'on envisage de les séparer et de les utiliser comme tels pour la pétrochimie, par  
20 exemple. Cependant leur présence à coté des hydrocarbures oléfiniques et dioléfiniques rend impossible la valorisation de ces derniers, Seule pourrait être envisagée une utilisation comme simple combustible
-

ce qu'on écarte maintenant de plus en plus pour des raisons économiques évidentes. On cherche donc à valoriser les hydrocarbures oléfiniques légers soit comme base pétrochimique soit comme constituant de carburant.

5

C'est ainsi, par exemple, que le propylène issu du craquage catalytique peut être utilisé comme monomère pour la production du polypropylène ou comme réactif pour la production de dimères constituant une excellente base de carburant.

10

D'une manière générale donc, les valorisations pétrochimiques ou comme carburant imposent un traitement d'hydrogénation sélective de manière à transformer sélectivement les impuretés les plus insaturées telles que, par exemple, les acétyléniques dans les coupes oléfiniques et dioléfiniques ou les dioléfiniques dans les coupes oléfiniques.

15

Cependant les nouveaux développements, liés notamment à la crise pétrolière, posent de nouveaux problèmes dans le domaine des hydrogénations, que les catalyseurs actuels ne permettent pas de résoudre de façon satisfaisante.

20

Un premier problème est lié au développement des procédés de conversion des pétroles lourds à haute température tels que réduction de viscosité, cokage ou craquage catalytique, qui provoque l'apparition de coupes oléfiniques plus riches en impuretés hétéroatomiques telles que les composés sulfurés.

25

Alors que les coupes légères ( $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ) provenant de ces procédés étaient anciennement utilisées essentiellement comme combustible, on cherche maintenant à mieux les valoriser en les transformant soit en produits de base pour la chimie, soit en base pour carburants.

30

Ceci impose donc l'intervention de traitements d'hydrogénation sélective. Cependant la présence d'impuretés sulfurées provoque un empoisonnement progressif des catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le palladium supporté et oblige soit à augmenter  
5 considérablement la quantité de catalyseur soit à effectuer de nombreuses régénérations coûteuses en énergie.

Un deuxième problème, lié aussi à la nécessité de valoriser au mieux les coupes pétrolières, est également apparu. Ainsi la nécessité  
10 d'augmenter les rendements en oléfines a conduit à augmenter les températures des fours de craquage à la vapeur ; ceci entraîne dans les diverses coupes produites une teneur plus élevée en composés acétyléniques et dioléfiniques. En particulier, la coupe  $C_4$  brute de steam-cracking contient à coté du butadiène et des butènes, du  
15 vinylacétylène en proportion relativement élevée ( 1 à 2 % en poids). Ceci entraîne dans la distillation extractive du butadiène, une perte importante de ce composé qui est utilisé pour diluer le concentrat acétylénique qui sort en fond de colonne. Cette dilution est rendue indispensable pour des raisons de sécurité et cette  
20 coupe, qui n'a malheureusement pas de valorisation chimique propre, est actuellement le plus souvent brûlée.

Pour diminuer cette perte de butadiène, on cherche donc à hydrogéner préalablement le vinylacétylène de manière à abaisser le plus  
25 possible sa teneur tout en ne consentant qu'à une perte en butadiène aussi faible que possible. Les catalyseurs classiques à base de palladium permettent, dans certaines conditions, d'atteindre des rendements en butadiène produit égaux ou supérieurs à 99 % par rapport au butadiène entré dans le réacteur d'hydrogénation.

30

On constate cependant que ce type de catalyseur se désactive assez rapidement par suite d'une extraction progressive du palladium par la charge ; cette extraction du métal est d'autant plus importante que la teneur en vinylacétylène de la charge est plus élevée.

---

Le troisième problème rencontré est lié aussi à l'augmentation de concentration des hydrocarbures acétyléniques dans les coupes légères de vapocraquage. On a constaté en effet, avec les catalyseurs au palladium habituellement utilisés, une formation d'oligomères parallèle à l'hydrogénation, cette formation étant d'autant plus importante que la teneur en acétyléniques à hydrogéner est plus grande. Cette réaction parasite a un double inconvénient, le premier d'abaisser le rendement en produit oléfinique recherché (cas du propylène par exemple), le second de provoquer un encrassement progressif du catalyseur qui oblige à de fréquentes régénérations (cas de l'hydrogénation des  $C_2$  en phase gazeuse).

En résumé, les catalyseurs usuels au palladium présentent trois principaux inconvénients :

- 15     - le premier résultant de leur trop grande sensibilité à l'empoisonnement par les composés sulfurés
- le deuxième étant la dissolution progressive du palladium dans les coupes  $C_4$  contenant du vinylacétylène
- le troisième provenant de la trop grande formation d'oligomères.

20

On a déjà proposé l'emploi, en hydrogénation sélective, de catalyseurs renfermant du palladium et de l'or (FR 2 482 953, GB 802 100). L'or est introduit sous forme d'acide chloroaurique. Ces catalyseurs sont plus actifs et plus sélectifs que les catalyseurs au palladium seul, mais le palladium tend à être chassé assez rapidement du catalyseur par les hydrocarbures acétyléniques tels que le vinylacétylène. En outre, la formation d'oligomères est importante. Des catalyseurs peuvent être préparés en introduisant simultanément le palladium et l'or dans un support et en prenant des précautions pour éviter la présence de chlore dans le catalyseur fini (US 3 974 102 et 4 136 062); l'activité de ces catalyseurs laisse à désirer.

L'objet de l'invention est la préparation d'un catalyseur qui présente à la fois une grande résistance à l'empoisonnement par le soufre, une grande stabilité vis-à-vis de l'élution par le vinylacétylène

35

ainsi qu'une faible tendance à la formation d'oligomères.

Le procédé de préparation de ce catalyseur comprend les étapes suivantes : on incorpore un composé de palladium à un support minéral, on calcine en présence d'oxygène, on traite par un réducteur, on introduit  
5 un composé halogéné d'or, on traite par un réducteur, on traite par un composé à réaction basique et on calcine en présence d'oxygène.

On abaisse ainsi la teneur en halogène du catalyseur au dessous de 10  
10 ppm (partie par million) en poids.

La teneur <sup>pondérale/</sup>en palladium du catalyseur est avantageusement comprise entre 0,03 et 1% et sa teneur pondérale en or entre 0,003 et 0,3%.

- 15 Le support peut être l'un des supports de catalyseurs d'hydrogénation connus dans l'art, par exemple la silice ou l'alumine. On préfère l'alumine et plus particulièrement une alumine de surface comprise entre 1 et 100 m<sup>2</sup>/g.
- 20 Le composé du palladium peut être l'un des composés connus de ce métal, de préférence un composé soluble dans un solvant tel que eau, alcool ou hydrocarbure, par exemple un nitrate, un chlorure ou un acétylacetate.
- 25 Le composé d'or est un halogénure, en particulier un chlorure, utilisé par exemple sous forme de solution dans l'eau, dans un alcool ou dans un acide (chlorhydrique, nitrique, etc, ou leur mélange).

La calcination en présence d'oxygène, par exemple en présence d'air,  
30 peut se faire à 100-500°C environ, de préférence à 250-350°C environ.

La réduction peut se faire soit à basse température, au moyen, par exemple, d'hydrazine ou d'acide formique, soit à température plus élevée en effectuant une réduction par l'hydrogène.

35

Les réductions par l'hydrogène peuvent se faire à 100-400°C, de préférence 150-300°C.

---

La réduction en phase liquide par l'hydrazine ou l'acide formique peut être effectuée à une température comprise, par exemple, entre 10 et 100°C.

- 5 Le traitement par un composé à réaction basique, par exemple une solution aqueuse d'ammoniac (technique préférée), d'amine ou de carbonate ou bicarbonate de sodium, potassium ou ammonium peut être effectué par exemple à 0-100°C ou au dessus à condition d'opérer sous-pression.
- 10 Après lavage par la solution d'ammoniac ou d'autre agent basique, on sèche et on calcine, par exemple vers 100 à 500°C, de préférence 250 à 350°C, comme déjà mentionné.

- On décrit ci-après, à titre d'exemple, un mode préféré de préparation
- 15 du catalyseur :

- On traite le support, de préférence de l'alumine, par une solution d'un composé de palladium, on sèche, on calcine et on réduit par l'hydrogène. On imprègne ensuite par une solution aqueuse, alcoolique ou
- 20 hydroalcoolique d'acide chloraurique, on réduit, de préférence par l'hydrazine ou l'acide formique, on traite par le composé à réaction basique, on sèche et on calcine.

- Avant emploi, on procède utilement à une réduction selon l'une quel-
- 25 conque des méthodes connues. On peut par exemple utiliser l'hydrogène à une température de 100 à 400°C, de préférence 150 à 250°C.

Les exemples qui suivent, non limitatifs, illustrent l'invention.

- 30 La microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) couplée à un analyseur de rayonnement X indique la présence de particules bimétalliques palladium-or sur les catalyseurs B, C, D, F et G.

#### EXEMPLE 1

- 35 Dans cet exemple, on choisit un support d'alumine, se présentant sous forme de billes de 2 à 4mm de diamètre, d'une surface spécifique de
-

70m<sup>2</sup>/g, d'un volume poreux total de 0,6 cm<sup>3</sup>/g et ayant un diamètre moyen de pores de 200 angströms (200 x 10<sup>-10</sup>m).

5 On le trempe dans une quantité de solution benzénique d'acétylacétonate de palladium égale à trois fois son volume poreux et dont la concentration a été calculée pour obtenir sur le catalyseur fini une teneur de 0,2% en poids de ce métal. On laisse reposer pendant 8 heures, au bout de ce temps, on analyse la solution surnageante dans laquelle la concentration en palladium est trouvée dans l'ordre de 100 ppm en poids  
10 ce qui indique que la quasi totalité de l'acétylacétonate de palladium s'est complexée sur le support.

La solution surnageante est éliminée et l'on sèche le catalyseur dans une étuve aérée à 120°C pendant 6 heures. Ensuite le catalyseur est  
15 transféré dans un four tubulaire, où il est maintenu sous courant d'air à 300°C pendant 2 heures. Dans le même four, l'air est chassé par de l'azote puis remplacé par un courant d'hydrogène qui balaye le catalyseur pendant 2 heures à la température de 300°C. On obtient ainsi le catalyseur A.

20 Un échantillon de catalyseur (A) est ensuite plongé dans une quantité de solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique (H Au Cl<sub>4</sub>) égale à trois fois son volume poreux et dont la concentration a été choisie pour obtenir sur le catalyseur fini une teneur de 0,02% en poids d'or. On  
25 laisse reposer jusqu'à décoloration complète de la solution surnageante. Après 3 heures, la solution est analysée par absorption atomique : l'or est indétectable ( $\leq$  10 ppm).

La solution surnageante est éliminée et le catalyseur est ensuite séché, calciné puis réduit de la même façon que le catalyseur au palladium. Le catalyseur ainsi préparé est analysé par fluorescence X ; il  
30 contient 110 ppm en poids de chlore et constitue le catalyseur dénommé B du tableau 1.

35 Une partie de ce catalyseur est ensuite lavé avec une solution de NH<sub>4</sub> OH normale de manière à éliminer la quasi totalité du chlore. On

---

arrête l'opération lorsqu'on ne détecte plus d'ions chlore dans la solution de lavage (absence de trouble lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent).

- 5 Après lavage à l'eau distillée, le catalyseur est ensuite séché, calciné et réduit dans les mêmes conditions que le catalyseur au palladium. On obtient ainsi le catalyseur C du tableau 1. L'analyse par fluorescence X de ce catalyseur indique une teneur en chlore inférieure à 10 ppm en poids.

10

Ces trois catalyseurs A, B et C sont utilisés pour hydrogéner en continu et en phase gazeuse une charge contenant 10% d'isoprène dilué dans du n-heptane.

- 15 Les conditions opératoires sont les suivantes :  
pression atmosphérique, température de 100°C, débit de charge : 60cm<sup>3</sup>/h, débit d'hydrogène 25 l/h, charge de catalyseur 1,5 g. Les résultats obtenus sur une charge exempte de soufre sont les suivants (tableau 1).
- 20 L'activité est exprimée en moles d'isoprène transformées par heure et par gramme de catalyseur.

TABLEAU 1

25

CATALYSEUR	COMPOSITION	ACTIVITE (Isoprène → Méthylbutènes)
A	0,2 % palladium	$7.10^{-3}$ moles/h/g catalyseur
B	0,2 % palladium, 0,02 % or et 110 ppm chlore	$11,5.10^{-3}$ mole/h/g catalyseur
C	0,2 % palladium 0,02 % or et <10 ppm chlore	$14.10^{-3}$ mole/h/g catalyseur

30

La sélectivité en méthylbutènes, pour les 3 catalyseurs ci-dessus, était de 98%.

#### EXEMPLE 2

- 5 Les trois catalyseurs A, B, et C de la préparation précédente sont testés dans les mêmes conditions sur la même charge, mais contenant 1000 ppm en poids de thiophène. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

10 T A B L E A U 2

CATALYSEUR	ACTIVITE (Isoprène → Méthylbutènes)
A	$2,7 \cdot 10^{-3}$ moles/h/g catalyseur
15 B	$6,1 \cdot 10^{-3}$ moles/h/g catalyseur
C	$8,2 \cdot 10^{-3}$ moles/h/g catalyseur

20 La sélectivité en méthylbutènes, pour les 3 catalyseurs ci-dessus, était de 98%.

#### 25 EXEMPLE 3

On prépare selon la méthode de l'exemple 1 (catalyseur C) des catalyseurs palladium-or déchlorés ( $< 10$  ppm de chlore) à teneurs variables en or, la teneur en palladium restant fixée à 0,2% en poids.

30 1,5g de ces catalyseurs réduits sont broyés et introduits dans un réacteur agité du type Grignard. On teste leur activité en hydrogénation du butyne-1 en solution dans du n-heptane sous 8 bars de pression totale à 20°C.

- 35 Le tableau 3 indique l'influence de la teneur en or sur l'activité des catalyseurs dans l'hydrogénation du butyne-1 en butène-1.

T A B L E A U 3

5

Catalyseur	0,2 % Pd	0,2 % Pd + 0,02 % Au	0,2 % Pd + 0,03 % Au	0,2 % Pd + 0,1 % Au
Activité Butyne-1 → Butène-1 $10^{-3}$ moles/h/g catalyseur	5,5	14,4	14,8	12,0

10

La réaction d'hydrogénation du butyne-1 en butène est sélective pratiquement à 100% aussi longtemps que tout le butyne n'est pas consommé. Lorsque celui-ci a disparu ou poursuit l'hydrogénation du butène-1 formé en butane.

15

Le tableau 4 montre l'influence de l'or sur la vitesse de cette réaction consécutive.

20

T A B L E A U 4

25

Catalyseur	0,2 % Pd	0,2 % Pd + 0,02 % Au	0,2 % Pd + 0,03 % Au	0,2 % Pd + 0,1 % Au
Activité Butène-1 → butane $10^{-3}$ mole/h/g catalyseur	55	47,5	40	31

On voit ici que l'adjonction d'or diminue l'hydrogénation du butène-1 en butane alors qu'elle favorise l'hydrogénation du butyne-1 en butène-1.

- 5 L'adjonction d'or au palladium permet donc d'augmenter la sélectivité de production d'oléfine en minimisant la formation de paraffine.

#### EXEMPLE 4

Des catalyseurs préparés comme à l'exemple 1 (catalyseur C) sont utilisés pour hydrogéner sélectivement les dioléfines en oléfines dans une essence de vapocraquage.

La réaction est faite en lit fixe à 100°C, sous 30 bars de pression, à une vitesse spatiale liquide de 8 volumes/volume de catalyseur par 15 heure.

La performance du catalyseur est suivie par mesure de la "Maleic Anhydride Value" ou M.A.V. selon la méthode UOP n° 326-58, la M.A.V. étant proportionnelle à la teneur en dioléfines.

20 La vitesse d'hydrogénation s'en déduit par l'expression suivante :

$$\text{Activité (h}^{-1}\text{)} : \text{V.V.H. log. } \frac{\text{MAV}_o}{\text{MAV}_p}$$

25 avec  $\text{MAV}_o$  = MAV de la charge et  $\text{MAV}_p$  = MAV du produit.

La charge utilisée est une coupe essence 40- 180°C, de densité 0,827 et de  $\text{MAV}_o$  137. Sa composition globale est de 9% de paraffines, 7% d'oléfines, 18% de dioléfines et 66% d'aromatiques.

Le tableau 5 présente l'influence de la teneur en or sur l'activité hydrogénante des catalyseurs à 0,2% palladium.

T A B L E A U 5

5	Teneur en or % poids	0	0,03	0,05	0,1
	Activité hydrogénante h <sup>-1</sup>	4,3	5,8	7,2	4,6

10 EXEMPLE 5

On traite par l'hydrogène en continu, une coupe C<sub>4</sub> contenant 48% de butadiène et 1,4% de vinylacétylène (VAC) à une température de 40°C et sous une pression de 8 bars, pour hydrogéner sélectivement le vinylacétylène. La vitesse spatiale de la coupe C<sub>4</sub> liquide est de 5  
15 volumes/volume de catalyseur/heure et le rapport molaire hydrogène sur VAC de 1,1.

Trois catalyseurs préparés comme indiqué dans l'exemple 1 (catalyseurs A, B, C) sont testés pendant 800 heures dans ces conditions. Après  
20 quoi on mesure leur teneur en palladium.

Le tableau 6 suivant indique les teneurs avant et après test :

T A B L E A U 6

25	CATALYSEUR	Teneur en Palladium du catalyseur neuf	Teneur en Palladium du catalyseur usagé
	0,2 % Palladium	0,2	0,1
30	0,2 % Palladium + 0,03 % or non déchloré	0,2	0,12
35	0,2 % Palladium + 0,03 % or déchloré ( < 10 ppm chlore )	0,2	0,19

On voit que le catalyseur déchloré Pd-Au est plus stable que les deux autres catalyseurs.

#### EXEMPLE 6

- 5 On traite par l'hydrogène une coupe  $C_2$  contenant 0,5% en poids d'acétylène dans l'éthylène à une température de  $100^\circ C$  sous 25 bars de pression, le rapport molaire  $H_2/HC$  étant maintenu à 4 à l'entrée du réacteur, et la vitesse spatiale gazeuse étant de  $6000\ h^{-1}$ , pour hydrogéner sélectivement l'acétylène.
- 10 Pour une teneur en acétylène résiduaire de 700 ppm en poids, à la sortie du réacteur, les teneurs en huiles lourdes résiduelles varient selon le type de catalyseur utilisé.
- 15 Pour une teneur de 0,2% de palladium sur alumine (catalyseur A), on récupère 500 ppm d'oligomères alors que pour un catalyseur déchloré à 0,2% de palladium et 0,1% d'or, préparé comme à l'exemple 1, on réduit cette oligomérisation à 200 ppm.

#### 20 EXEMPLE 7

- On prend une partie du catalyseur B préparé dans l'exemple 1, après le traitement de séchage. On imprègne ensuite cet échantillon par une solution aqueuse de carbonate de sodium de manière à déposer une quantité égale à 0,6% en poids de sodium (0,006g par g) par rapport
- 25 à l'alumine de départ. On sèche à nouveau le catalyseur, on le calcine et on le réduit dans les conditions de l'exemple 1.

- Le catalyseur ainsi préparé est essayé en hydrogénation de l'isoprène dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1. L'activité obtenue (isoprène  $\rightarrow$  méthylbutènes) est trouvée égale à  $12,5 \cdot 10^{-3}$  mole/h/g
- 30 catalyseur.

Les méthylbutènes représentant 96% des produits d'hydrogénation.

- 35 On voit que cette activité est nettement inférieure à celle du catalyseur C (tableau 1) pour lequel un lavage à l'ammoniaque a été effectué.
-

EXEMPLE 8

Dans cet exemple, on choisit un support d'alumine identique à celui de l'exemple n° 1.

- 5 Un échantillon de ce support est trempé dans une solution aqueuse de nitrate de palladium de volume égal au volume poreux et dont la concentration a été calculée pour obtenir sur le catalyseur fini une teneur de 0,2% en poids de ce métal. On laisse reposer pendant huit heures, temps au bout duquel on sèche le catalyseur dans une étuve à
- 10 120°C pendant six heures puis on le calcine sous courant d'air sec deux heures à 300°C dans un réacteur tubulaire. Dans le même four, l'air est chassé par de l'azote puis remplacé par un courant d'hydrogène qui balaye le catalyseur pendant 2 heures à 150°C.
- 15 On plonge alors le solide obtenu dans une quantité de solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique égale au volume poreux du support et dont la concentration a été choisie pour obtenir sur le catalyseur fini une teneur de 0,02% en poids d'or. On laisse reposer jusqu'à décoloration complète de la solution surnageante. Le catalyseur obtenu est
- 20 séché, calciné à 300°C puis réduit à 150°C pendant deux heures sous courant d'hydrogène.

- Le solide obtenu est ensuite lavé par une solution ammoniacale comme dans l'exemple 1 pour éliminer les résidus de chlore encore présents,
- 25 séché, calciné et réduit comme précédemment.

On obtient ainsi le catalyseur D du tableau 7

EXEMPLE 8bis (comparaison)

- 30 Un autre échantillon du support d'alumine de l'exemple 1 est trempé dans une solution aqueuse mixte de nitrate de palladium et d'acide tétrachloroaurique dont les concentrations respectives sont choisies de telle façon que la teneur finale du catalyseur obtenu soit 0,2% en poids de palladium et 0,02% en poids d'or. La quantité de solution
- 35 utilisée est égale au volume poreux du support.
-

La solution est laissée au contact du support pendant 8 heures après quoi on sèche à l'étuve à 120°C pendant 6 heures le solide obtenu. Après séchage le solide est transféré dans un four tubulaire, calciné 2 heures sous air sec à 300°C puis réduit 2 heures à 150°C sous courant d'hydrogène.

Le solide obtenu est lavé de la même façon que dans l'exemple 1 par une solution ammoniacale, séché, calciné à 300°C puis réduit à 150°C pendant 2 heures sous courant d'hydrogène. Le catalyseur obtenu est le catalyseur E du tableau 7.

Les catalyseurs D et E sont testés en hydrogénation de l'isoprène dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Les produits d'hydrogénation sont pour les deux catalyseurs des méthylbutènes à 98%.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

T A B L E A U 7

20	CATALYSEUR	Activité : Isoprène $\longrightarrow$ Méthylbutènes
	D	$14,2 \cdot 10^{-3}$ moles/h/g catalyseur
25	E	$6,5 \cdot 10^{-3}$ moles/h/g catalyseur

EXEMPLE 9

Dans cet exemple, on choisit un support d'alumine identique à celui de l'exemple 1.

On imprègne ce support avec 0,2% de palladium de la même façon que pour la préparation du catalyseur D de l'exemple 8 et l'on procède de la même manière jusqu'à la calcination sous air sec à 300°C qui précède l'introduction de l'or.

Le solide calciné est réduit à température ambiante par un excès d'une

solution aqueuse d'hydrazine à 3% en poids.

Lorsque le dégagement gazeux est terminé la réduction est considérée  
comme terminée ; on élimine l'excès d'hydrazine et l'on lave à l'eau  
5 distillée le solide obtenu.

On procède alors à l'imprégnation d'or sous forme d'une solution aqueu-  
se d'acide tétrachloroaurique, le volume de la solution étant égal au  
volume poreux. La concentration de cette solution est choisie de fa-  
10 çon à obtenir 0,02% d'or sur le catalyseur final.

On laisse reposer jusqu'à décoloration complète de la solution surna-  
geante.

15 On réduit alors à nouveau le solide obtenu à l'hydrazine diluée dans  
l'eau. Après lavage à l'eau distillée on lave le catalyseur avec la  
même solution ammoniacale que dans l'exemple I. Le solide obtenu est  
filtré, séché six heures dans une étuve à 120°C puis transféré dans  
un réacteur tubulaire. Le catalyseur est alors calciné sous air sec  
20 2 heures à 300°C puis réduit sous courant d'hydrogène deux heures à  
150°C. On obtient ainsi le catalyseur F.

Testé dans les mêmes conditions que dans l'exemple I le catalyseur F  
a une activité de  $13,7 \cdot 10^{-3}$  mole/h/g catalyseur (sélectivité 98%).  
25

#### EXEMPLE 10

On procède de la même façon que dans l'exemple 9 en remplaçant l'hy-  
drazine par un excès de solution aqueuse d'acide formique à 0,1%,  
toutes les autres étapes étant maintenues identiques.  
30

On obtient de cette manière le catalyseur G. Testé dans les mêmes con-  
ditions que dans l'exemple I, le catalyseur G a une activité de  $14,5 \cdot 10^{-3}$   
 $10^{-3}$  moles/h/g catalyseur (sélectivité 98%).

---

RE V E N D I C A T I O N S

- 1.- Catalyseur, caractérisé en ce qu'il est le produit résultant des étapes suivantes : on mélange un composé de palladium à un support minéral, on calcine en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, on traite par un réducteur, on mélange un composé halogéné d'or à la composition résultante, on traite par un réducteur, on traite par un composé à réaction basique de manière à abaisser la teneur en halogène du catalyseur au-dessous de 10 ppm en poids, et on calcine en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, les composés de palladium et d'or étant utilisés en proportion convenable pour que le catalyseur renferme 0,03 à 1% en poids de palladium et 0,003 à 0,3% en poids d'or.
- 2.- Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel le composé à réaction basique est l'ammoniac, une amine ou un carbonate ou bicarbonate d'ammonium, de sodium ou de potassium, ledit composé étant utilisé en solution aqueuse.
- 3.- Catalyseur selon la revendication 2, dans lequel le composé à réaction basique est l'ammoniac en solution aqueuse.
- 4.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les calcinations sont effectuées à 100-500°C.
- 5.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le réducteur est l'hydrogène, utilisé à 100-400°C.
- 6.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le réducteur est l'acide formique ou l'hydrazine, utilisés à 10-100°C.
- 7.- Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le palladium est introduit sous forme d'acétylacétonate.
- 8.- Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le support est une alumine de surface comprise entre 1 et 100 m<sup>2</sup>/g.

9.- Utilisation du catalyseur de l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans une réaction d'hydrogénation sélective d'hydrocarbures dioléfiniques ou acétyléniques.

---



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 7)
D,A	FR-A-2 482 953 (IFP)  * Revendications 1,3,4; page 4, lignes 14-16 *  ---		B 01 J 23/52 C 10 G 45/50
D,A	US-A-3 974 102 (KAISER)  * Revendications 1-9; page 6, lignes 20-65 *  ---		
D,A	US-A-4 136 062 (BOUDART et al.)  * Revendications 1,3,4 *  ---		
D,A	GB-A- 802 100 (DOW CHEMICAL)  * Revendications *  -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-04-1983	Examineur MICHIELS P.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	